

PAT-NO: JP363224216A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63224216 A

TITLE: FORMATION OF DEPOSITION FILM

PUBN-DATE: September 19, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SANO, MASAFUMI

TSUDA, HISANORI

KANAI, MASAHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CANON INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP62056483

APPL-DATE: March 13, 1987

INT-CL (IPC): H01L021/205, H01L031/04

US-CL-CURRENT: 118/725, 427/255.394

ABSTRACT:

PURPOSE: To contrive both improvement in deposition speed and uniformity of film thickness by a method wherein precursor is passed through activated space without contacting to an active species, it is introduced into film-forming space, and a deposition film is formed by the chemical reaction of the precursor and the active seed introduced into the film-forming space.

CONSTITUTION: Glass is used for a substrate 103, the substrate 103 is

placed

on a supporting stand 102, a film-forming chamber 101 is evacuated and depressed by an exhaust system, and the substrate is heated up by a substrate heating heater 104. At this point,  $\text{SiF}_6$  is introduced from

a cylinder through a feeding tube 108. At this time, a furnace 109 is heated up to  $700^\circ\text{C}$  in advance. The  $\text{SiF}_6$  gas passed through the

infrared-ray image furnace 109 is decomposed, and the precursor such as  $\text{SiF}_2^*$  is grown. The  $\text{SiF}_2^*$  is a radical having a long life, it can be passed through a fine precursor carrying tube 110 having the inside diameter of 4 mm $\phi$ . This precursor and  $\text{H}_2$  are chemically reacted, and a deposition film is formed on the substrate 103. As a result, a deposition film of high quality having various kinds of film qualities ranging on a large area can be formed uniformly.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭63-224216

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>H 01 L 21/205  
// H 01 L 31/04

識別記号

庁内整理番号

7739-5F  
B-6851-5F

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 堆積膜形成法

⑮ 特 願 昭62-56483

⑯ 出 願 昭62(1987)3月13日

⑰ 発 明 者 佐 野 政 史 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内  
⑰ 発 明 者 津 田 尚 徳 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内  
⑰ 発 明 者 金 井 正 博 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内  
⑰ 出 願 人 キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
⑰ 代 理 人 弁理士 山下 稔平

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

堆積膜形成法

## 2. 特許請求の範囲

基体上に堆積膜を形成するための成膜空間(A)に、活性化空間(B)において生成される堆積膜形成用の原料となる前駆体と、活性化空間(C)において生成され、前記前駆体と相互作用をする活性種とを導入することによって、前記基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成法において、前記活性種は活性化空間(C)で触媒効果を有する遷移金属元素の単体又は合金から成る発熱体により生成されて成膜空間(A)に導入され、前記前駆体は、前記活性化空間(C)中を前記活性種と接触することなく通過せしめられて成膜空間(A)に導入され、かくして成膜空間(A)に導入された前記前駆体及び活性種が化学反応することによって堆積膜が形成されることを特徴とする堆積膜形成法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は堆積膜、とりわけ機能性膜、殊に半導体デバイス、光起電力素子、電子写真用の感光デバイス、画像入力用のラインセンサー、撮像デバイスなどに用いる堆積膜を形成するのに好適な方法に関する。

## 〔従来技術〕

例えばアモルファスシリコン膜の形成には、真空蒸着法、プラズマCVD法、CVD法、反応正スパッタリング法、イオンプレーティング法、光CVD法などが試みられており、一般的には、プラズマCVD法が広く用いられ、企業化されている。

而して、アモルファスシリコンで構成される堆積膜は電氣的、光学的特性及び、繰返し使用での疲労特性あるいは使用環境特性、更には均一性、再現性を含めて生産性、量産性の点において更に総合的な特性の向上を図る余地がある。

従来から一般化されているプラズマCVD法によるアモルファスシリコン堆積膜の形成に於ての反

応プロセスは、従来のCVD法に比較してかなり複雑であり、その反応機構も不明な点が少なくなかった。又、その堆積膜の形成パラメーターも多く（例えば、基体温度、導入ガスの流量と比、形成時の圧力、高周波電力、電極構造、反応容器の構造、排気速度、プラズマ発生式など）これらの多くのパラメーターの組み合わせによるため、時にはプラズマが不安定な状態になり、形成された堆積膜に著しい悪影響を与えることが少なくなかった。そのうえ、装置特有のパラメーターを装置ごとに測定しなければならず、したがって製造条件を一般化することがむずかしいというのが実状であった。

一方、アモルファスシリコン膜として電気的、光学的特性が各用途を十分に満足させ得るものを発現させるには、現状ではプラズマCVD法によって形成することが最良とされている。

而乍ら、プラズマCVD法では、前記したように、堆積膜の形成パラメーターが複雑なため、均一な成膜条件を、くり返し作り出すことがむずかしく、

窒化シリコン膜、炭化シリコン膜、酸化シリコン膜に於ても各々同様のことがいえる。

#### 〔発明の解決すべき問題点〕

本発明は、上述したプラズマCVD法の欠点を除去すると同時に、従来の形成方法によらない新規な堆積膜形成法を提供すべくなされたものである。

本発明は、また、形成される膜の特性を保持し、堆積速度の向上を図りながら膜厚の均一な堆積膜を大面積に亘って或いは、所望の任意局所部分に再現性良く高効率で生産することができる堆積膜形成法を提供すべくなされたものである。

本発明は、更に膜形成条件の管理の簡素化、膜の量産化を容易に達成させることができる堆積膜形成法を提供すべくなされたものである。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明の堆積膜形成法は、基体上に堆積膜を形成するための成膜空間(A)に、活性化空間(B)において生成される堆積膜形成用の原料となる前駆体と、活性化空間(C)において生成され、前記前駆体と相互作用をする活性種とを導入することによって、

特に、大面積にわたって堆積膜を形成する場合には、形成される膜の膜厚及び膜品質の均一性を十分に満足させて、膜形成を再現性良くおこなうことが困難であった。また、量産化を図る場合には、その量産のための管理項目も複雑になり、管理許容幅も狭くなり、装置の調整も微妙であることから、これらのことが、今後改善すべき問題点として指摘されている。

他方、通常のCVD法による従来の技術では、高圧を必要とし、実用可能な特性を有する堆積膜が得られていなかった。

上述の如く、アモルファスシリコン膜の形成に於て、その実用可能な特性、均一性を維持させながら低コストな装置で量産化できる形成方法を開発することが切望されている。

これ等のことは、前述のアモルファスシリコン膜に限らず、多結晶シリコン膜（微結晶相を呈するものを含む）等他の非単結晶シリコン膜、単結晶シリコン膜や、非単結晶質乃至単結晶質の他の機能性膜、例えばシリコン-ゲルマニウム合金膜、

前記基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成法において、前記活性種は活性化空間(C)で触媒効果を有する遷移金属元素の単体又は合金から成る発熱体により生成されて成膜空間(A)に導入され、前記前駆体は、前記活性化空間(C)中を前記活性種と接触することなく通過せしめられて成膜空間(A)に導入され、かくして成膜空間(A)に導入された前記前駆体及び活性種が化学反応することによって堆積膜が形成されることを特徴とする。

本発明によれば、堆積膜を形成するための成膜空間(A)において、プラズマを生起させる代りに、活性化空間(B)において生成される堆積膜形成用の原料となる前駆体と、活性化空間(C)において生成される前記前駆体と相互作用をする活性種とを成膜空間(A)に導入し化学反応させることによって堆積膜を形成するので、形成される堆積膜は膜形成中にエッチング作用、或いはその他の例えば異常放電作用などによる悪影響を受けることはない。

また、本発明では、活性化空間(C)で触媒効果を有する遷移金属元素の単体又は合金より成る発熱

体を用いて活性種を生成させる為、たとえばプラズマ放電によって活性種を生成させる場合に比較して、異常放電等の影響によるプラズマの安定性に左右されることなく、又、Ar等の放電維持作用を有する希釈ガスを使用することなく広い圧力範囲で安定して活性種を供給することが可能であり、又、発熱体の形状及び発熱温度を任意に選択することによって容易に活性種の生成量のコントロールが可能である。

また、前記前駆体を前記活性種を生成する分解脱起空間(C)中を活性種と接触させることなく通過させ、前記活性種とともに成膜空間(W)に導入させるため前記前駆体と前記活性種との流れを均一にでき、かつ効率良く基体近傍で化学反応させることができる為、再現性のある堆積膜を形成することができる。

また、本発明の方法によれば、活性種生成のための活性化空間(C)の形状を簡素化でき、また活性種生成のためのエネルギー効率も高く、装置及び生産コストの低減を図ることができる。

具体的には例えば、Ti, Nd, Cr, Mo, W, Fe, Ni, Co, Rh, Pd, Mn, Ag, Zn, Cd, Pd-Ag, Ni-Cr, W-Re, W-Moなどが挙げられる。

又、本発明において、活性化空間(C)内に設けられる遷移金属から成る発熱体の発熱温度は、好適には150℃～3500℃、より好適には250℃～2800℃、最適には550℃～2200℃とされるのが望ましい。

発熱体の形状としては、線状、フィラメント状、メッシュ状、平板状、ハニカム状等いずれかを選ぶことによって、活性種の生成断面積を変化できる。

本発明では、前記前駆体を活性化空間(C)において、前記発熱体からの熱エネルギーによって生成させることができる。その様な方法としては、比較的低温で分解しやすい堆積膜形成用原料ガスを活性化空間(C)中の発熱体近傍に配設された石英管等のガス導入管に導入すれば良い。

本発明に於いて、成膜用に用いられる堆積膜形成用原料ガスとしては、ハロゲン及び/又は水素

尚、本発明での「前駆体」とは、形成される堆積膜の原料には成り得るものを云う。「活性種」とは、前記前駆体と化学的相互作用を起して例えば前駆体にエネルギーを与えたり、前駆体と化学的に反応したりして、前駆体をより効率よく堆積膜が形成出来る状態にする役目を荷うものを云う。従って、活性種としては、形成される堆積膜を構成する構成要素に成る構成要素を含んでいても良く、或いはその様な構成要素を含んでいなくとも良い。

本発明で用いられる発熱体となる遷移金属としては、昇華、飛散などにより堆積膜中へ混入しにくいものを選ぶことが望ましく、また、これらを用いて活性化する際に、これらが混入しにくい活性化条件を選ぶ必要がある。

その様な材料としては、周期律表第4周期あるいは第5周期、第6周期の元素の中の金属及び合金を挙げることができ、これらの中でも、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ、Ⅷ族に属する遷移金属を好適に用いることができる。

をその分子内に含むケイ素を主骨格とする化合物、炭素を主骨格とする化合物、ゲルマニウムを主骨格とする化合物が挙げられ、活性種生成用の原料ガスとしては、水素及び励起状態で水素ラジカルを発生する化合物としてフッ化水素、塩化水素等が挙げられる。

これらの化合物はそれぞれ単独で用いても、また適宜必要に応じて併用しても差支えない。

ケイ素を主骨格とする化合物としては、例えば鎖状又は環状シラン化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には例えば、 $Si_uY_{2u+2}$  (uは1以上の整数、YはF, Cl, Br及びIより選択される少なくとも1種の元素である。)で示される鎖状ハロゲン化ケイ素、 $Si_vY_{2v}$  (vは3以上の整数、Yは前述の意味を有する。)で示される環状ハロゲン化ケイ素、 $Si_xH_xY_y$  (x及びyは前述の意味を有する。 $x+y=2u$ 又は $2u+2$ である。)で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的には例えば  $SiF_4$ ,  $(SiF_2)_5$ ,  $(SiF_2)_6$ ,

$(\text{SiF}_2)_4$ ,  $\text{Si}_2\text{F}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{F}_8$ ,  $\text{SiHF}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{F}_2$ ,  
 $\text{Si}_2\text{H}_2\text{F}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_3\text{F}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $(\text{SiCl}_2)_5$ ,  
 $\text{SiBr}_4$ ,  $(\text{SiBr}_2)_5$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{Br}_6$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  
 $\text{SiHBr}_3$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$  などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

これらのケイ素化合物は、1種用いても2種以上を併用してもよい。

また、炭素を主骨格とする化合物としては、例えば鎖状又は環状炭化水素化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えば  $\text{C}_u\text{Y}_{2u+2}$  ( $u$  は1以上の整数、 $Y$  は  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  及び  $\text{I}$  より選択される少なくとも一種の元素である。) で示される鎖状ハロゲン化炭素、 $\text{C}_v\text{Y}_{2v}$  ( $v$  は3以上の整数、 $Y$  は前述の意味を有する。) で示される環状ハロゲン化ケイ素、 $\text{C}_u\text{H}_x\text{Y}_y$  ( $u$  及び  $Y$  は前述の意味を有する。  $x+y=2u$  又は  $2u+2$  である。) で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的には例えば、 $\text{CF}_4$ ,  $(\text{CF}_2)_5$ ,  $(\text{CF}_2)_6$ ,  
 $(\text{CF}_2)_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  
 $(\text{CCl}_2)_5$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $(\text{CBr}_2)_5$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{C}_2\text{Br}_6$ ,  
 $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHI}_3$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$  などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

これらの炭素化合物は、1種用いても2種以上を併用してもよい。

また、ゲルマニウムを主骨格とする化合物としては、例えば鎖状又は環状炭化ゲルマニウム化

合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物が用いられ、具体的には、例えば、 $\text{Ge}_u\text{Y}_{2u+2}$  ( $u$  は1以上の整数、 $Y$  は  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  及び  $\text{I}$  より選択される少なくとも1種の元素である。) で示される鎖状ハロゲン化ゲルマニウム、 $\text{Ge}_v\text{Y}_{2v}$  ( $v$  は3以上の整数、 $Y$  は前述の意味を有する。) で示される環状ハロゲン化ゲルマニウム、 $\text{Ge}_u\text{H}_x\text{Y}_y$  ( $u$  及び  $Y$  は前述の意味を有する。  $x+y=2u$  又は  $2u+2$  である。) で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的には例えば  $\text{GeF}_4$ ,  $(\text{GeF}_2)_5$ ,  $(\text{GeF}_2)_6$ ,  
 $(\text{GeF}_2)_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{F}_6$ ,  $\text{Ge}_3\text{F}_8$ ,  $\text{GeHF}_3$ ,  $\text{GeH}_2\text{F}_2$ ,  
 $\text{Ge}_2\text{H}_2\text{F}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{H}_3\text{F}_3$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $(\text{GeCl}_2)_5$ ,  
 $\text{GeBr}_4$ ,  $(\text{GeBr}_2)_5$ ,  $\text{Ge}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Ge}_2\text{Br}_6$ ,  $\text{GeHCl}_3$ ,  
 $\text{GeHBr}_3$ ,  $\text{GeH}_3$ ,  $\text{Ge}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$  などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

本発明の方法により形成される堆積膜は、成膜中又は成膜後に不純物元素でドーピングすることが可能である。使用する不純物元素としては、 $p$ 型不純物として、周期律表第Ⅲ族Aの元素、例え

ば  $\text{B}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Tl}$  等が好適なものとして挙げられ、 $n$ 型不純物としては周期律表第Ⅴ族Aの元素、例えば  $\text{P}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$  等が好適なものとして挙げられるが、特に  $\text{As}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Sb}$  等が最適である。ドーピングされる不純物の量は、所望される電気的・光学的特性に応じて適宜決定される。

かかる不純物元素を成分として含む物質(不純物導入用物質)としては、常温常圧でガス状態であるか、あるいは少なくとも堆積膜形成条件下で気体であり、適宜の気化装置で容易に気化し得る化合物を選択するのが好ましい。この様な化合物としては、 $\text{PH}_3$ ,  $\text{P}_2\text{H}_4$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  
 $\text{AsH}_3$ ,  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{SbF}_3$ ,  
 $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{B}_5\text{H}_9$ ,  
 $\text{B}_5\text{H}_{11}$ ,  $\text{B}_6\text{H}_{10}$ ,  $\text{B}_6\text{H}_{12}$  等を挙げることができる。不純物元素を含む化合物は、1種用いても2種以上併用してもよい。

不純物元素を成分として含む化合物は、ガス状態で直接、或いは成膜用の原料ガスと混合して分解空間或いは分解励起空間内に導入しても差支え

ない。

本発明では、前記堆積膜形成用原料ガス、活性種生成用原料ガス及び不純物元素を含む化合物の励起に際して不活性ガス（He, Ar等）を使用することがないので、これらが堆積膜中に混入することなく高品質の堆積膜を得ることができる。

以下、本発明方法の一実施例を図面に基づいて詳細に説明する。

第1図は本発明を実施するのに用いることのできる堆積膜形成装置の概略的構成図である。

第1図において、101は成膜室であり、支持台102上に所望の基体103が載置されている。

本発明の方法によれば基体103の温度を低くすることが可能であるため、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルローズアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリテン、ポリステレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルム又はシート、ガラス、等を用いることが可能である。もちろん、金属、合金、シリコン、ゲルマニウム、GaAsあるいはセラミック

繊維イメージ炉109で励起され前駆体を生成する。即ち、炉109内部の管が、原料ガスの活性化空間(B)を成す。前駆体を含む原料ガスは活性種生成のための活性化空間(C)内を通過する前駆体輸送管110を通し成膜空間(A)に活性種とともに導入される。

111は外管であって、前駆体輸送管110とともに二重管構造となっている。

112は活性種生成用ガスおよび必要な場合は励起用及び／又はキャリアガスの供給管であり不図示の供給系よりマスフローコントローラーにより、それぞれ所望の流量に調整された後外管111内に導入される。

113は触媒効果を有する遷移金属元素の単体又は合金よりなる発熱体であり、その触媒作用により活性種を生成する。

114は発熱体113用の電源である。

115は、反応室101内の真空度を表わす真空計である。

本発明によれば、例えば前記前駆体輸送管が活

ス等も使用できることは言うまでもない。

104は基体加熱用ヒーターであり、導線105を介して給電され、発熱する。該ヒーター104は成膜前に基体103を加熱処理したり、成膜後に形成された膜の特性を一層向上させる為にアニール処理したり、又、必要に応じて成膜中に基体103を加熱する際に使用される。

本発明方法を実施するにあたって、基体を加熱する場合には、基体加熱温度は好ましくは30～450℃、より好ましくは50～350℃であることが望ましい。106は温度をモニタする熱電対である。

107は不図示の排気系に接続されておりターボ分子ポンプ、メカニカルブースターポンプ、およびロータリーポンプ（不図示）により排気可能となっている。

108は原料ガス供給管であり、各種原料ガスおよび必要に応じてキャリアガスが不図示の供給系から各マスフローコントローラーにより所望の流量に制御されて供給される。原料ガスは赤外

活性種が生成される外管111内の活性化空間(C)中を生成直後の活性種と接触しないように通過し成膜空間(A)で初めて、前駆体と活性種が接触して化学反応が進行する。

原料ガスの活性化エネルギーとしては、第1図では熱エネルギーを用いたが他にもDC、RFマイクロ波等の放電エネルギー、光エネルギー、または熱エネルギーに転用しうるエネルギービーム（レーザー光、X線、電子線、分子線等）、あるいは化学反応のエネルギーなどを使うことができる。

上記のような方法で形成された前駆体及び活性種は成膜空間(A)で均一に会合し、かつ化学反応を起こし、成膜空間(A)中にある基体103上に所望の堆積膜が形成される。

#### 〔実施例〕

以下に本発明の具体的実施例を示す。

## 〔実施例1〕

第1図に示した装置を用い以下の操作により a-Si 膜を作製した。

先ず基体103として、コーニング7059ガラスを用い、支持台102上に設置し、排気装置(不図示)を用いて成膜室101内を排気し、 $10^{-6}$  Torr に減圧した。基板加熱用ヒーター104によりコーニング7059ガラス基板を250℃に加熱した。

そこで、供給管108を通じて不図示のポンプから  $\text{Si}_2\text{F}_6$  を10 SCCM 導入した。その際炉109の温度をあらかじめ700℃に加熱しておいた。

他方、ガス供給管112から  $\text{H}_2$  ガスを15 SCCM で外管111内に導入した。

一方、排気系107にある不図示のメカニカルプースターポンプの回転数を調整してバトロニ真空計114での圧力指示を0.25 Torr に保持した。次に触媒効果を有する遷移金属元素より成る発熱体として用いたWフィラメント113を1800℃に加熱し、外管111内に活性種としての  $\text{H}^*$  を

発生させた。

なお、上述したガス流量及び圧力条件でWフィラメントのかわりに  $\mu$  波によるプラズマ発生炉を用いてプラズマ放電の生起を試みたところ安定した放電は得られなかった。

一方、あらかじめ700℃に加熱した赤外線イメージ炉109内を通過した  $\text{Si}_2\text{F}_6$  ガスは分解され、 $\text{SiF}_2^*$  のような前駆体を生成する。 $\text{SiF}_2^*$  は寿命が長いラジカルであり内径が4mmという細い前駆体輸送管110中を通過させることができた。この前駆体と  $\text{H}^*$  が化学反応をし、基体103上に堆積膜を形成した。

上記方法で得られた a-Si:H(:F) 膜は、外管111の内径が38mmであるにもかかわらず、基体103上70mmの範囲内で膜厚分布が±10%以下、暗電導率( $\sigma_d$ )、 $\eta_{\text{eff}}$ 、活性化エネルギー( $E_a$ )、光学的バンドギャップ( $E_{g\text{opt}}$ )等の特性のパラッキが±5%以下であった。

## 〔実施例2〕

第1図に示した装置を用い以下の操作により

a-Si の一形態である微結晶相を含む Si( $\mu\text{X-Si}$ ) 膜を形成した。

実施例1と同様な方法で、 $\text{Si}_2\text{F}_6$  ガス8 SCCM、 $\text{H}_2$  ガス流量を80 SCCMとし成膜室101内の圧力を0.15 Torr に調整した。Wフィラメントの電源パワーを150 W投入して成膜を行った。

上記方法で得られた Si 膜はラマンスペクトルが  $465\text{cm}^{-1}$  からシフトしており、約80Åの微結晶相を含む a-Si:H(:F) 膜であることがわかった。

また、 $\text{Si}_2\text{F}_6$  ガスを8 SCCM、 $\text{SiF}_4$  で1%に希釈した  $\text{PF}_3$  ガスを20 SCCMを原料ガス供給管108から供給し、一方  $\text{H}_2$  ガスを130 SCCMをガス供給管112から外管111に供給した。次に成膜室101内の圧力を0.15 Torr に調整した。Wフィラメントの電源パワーを160 W投入してn型の a-Si:H(:F) 膜を成膜した。このn型 a-Si:H(:F) 膜はラマンスペクトル、透過型電子顕微鏡(TEM)観察の結果80~120Åの微結晶相を含んでいた。堆積膜の特性は  $\sigma_d = 1.8 [S/cm]$ 、 $E_a = 0.07\text{eV}$ 、 $E_{g\text{opt}} = 1.8\text{eV}$  であり、それぞれのバラッキは、

60mmの範囲内で±4%以内であった。

さらに、 $\text{Si}_2\text{F}_6$  ガスを7 SCCM、 $\text{SiF}_4$  で1%に希釈した  $\text{BF}_3$  を20 SCCMを原料ガス供給管108から供給し、 $\text{H}_2$  ガスを150 SCCMでガス供給管から外管111に供給した。次に成膜室101内の圧力を0.15 Torr に調整して、Wフィラメントの電源パワーを160 W投入してp型の a-Si:H(:F) 膜を成膜した。このp型の a-Si:H(:F) 膜は微結晶相を含んでおり、堆積膜の特性は、 $\sigma_d = 1.1 [S/cm]$ 、 $E_a = 0.06\text{eV}$ 、 $E_{g\text{opt}} = 2.1\text{eV}$  であり50mmの範囲内でバラッキが±4%以内と均一性も良好であった。

## 〔実施例3〕

第1図に示した装置を用い以下の操作により多結晶シリコン(ポリSi)膜を形成した。

実施例1と同様な方法で  $\text{Si}_2\text{F}_6$  ガスを6 SCCM、 $\text{H}_2$  ガス流量180 SCCMとし、成膜室101内の圧力を0.05 Torr に調整した。

次にWフィラメントの電源パワーを200 W投入してシリコン膜を成膜を行った。



上記方法で得られた Si 膜は TEM 観察の結果  $60\text{nm}$  の範囲内でグレインサイズが  $3800\text{\AA}$  以上のポリ Si であった。

さらに基体 103 としてシリコンウェハを用い基体温度  $250^\circ\text{C}$  という低温でのエピタキシャル成長を試みた。基体支持台と平行な裂面が (111) 面の配向を有するシリコンウェハを用いて上記成膜条件で成膜をした後反射電子線回折 RHEED のパターンより、エピタキシャル成長であることを確認した。

#### [実施例 4]

第 1 図に示した装置を用い、以下の操作により a-Si:Ge 膜を形成した。

$\text{Si}_2\text{F}_6$  ガス流量を  $5\text{ SCCM}$ 、 $\text{Ge}_2\text{F}_6$  ガス流量を  $0.5\text{ SCCM}$  とし同時に原料ガス供給管 108 から供給し、一方  $\text{H}_2$  ガスを  $30\text{ SCCM}$  でガス供給管 112 から外管 111 に供給した。次に成膜室内の圧力を  $0.2\text{ Torr}$  に調整して、W フィラメントの電源パワーを  $110\text{ W}$  投入して、成膜を行った。

上記方法で得られた a-Si:Ge:H(:F) 膜は、 $60$

$\text{nm}$  の範囲内で  $E_{g\text{opt}}$  が  $1.38\text{ eV}$  ( $\pm 2\%$ ) と光学的バンドギャップ幅の狭い膜が得られた。

#### [実施例 5]

第 1 図に示した装置を用い、以下の如き操作によって第 2 図の (a)、(b) に示した太陽電池を作製した。

基体 203 は SUS-304 であり上に反射金属膜 204 として Ag を  $2500\text{\AA}$  蒸着した。

まず、上記 Ag を蒸着した SUS 基体を第 1 図に示した装置に設置し、実施例 2 の条件で n 型の aX-Si 膜 205 を  $150\text{\AA}$ 、実施例 1 の条件で a-Si:H(:F) 膜 206 を  $6000\text{\AA}$ 、さらに実施例 2 の条件で p 型の aX-Si 膜 207 を  $150\text{\AA}$  積層した。次に ITO 膜 208 を約  $900\text{\AA}$  酸素雰囲気中で蒸着した。次に  $5\text{mm}$  間隔で導電ペースト 209 を塗布して  $25.4\text{mm} \times 25.4\text{mm}$  角の太陽電池のサブモジュールを 9 個作製した。この素子を (a) とする。

また、上記方法と同様にして第 2 図 (b) に示したタンデム構造の太陽電池 (b) を作製した。尚、第 2 図 (b) 中第 2 図 (a) と同一要素は同一符号で表わすと

同時に、同一の形成法で作製した。210 の

a-Si:Ge:H(:F) 膜は、実施例 4 の条件で  $2500\text{\AA}$  堆積させた。また a-Si:H(:F) 膜 206 は  $3500\text{\AA}$  とした。

第 1 表に上記太陽電池 (a)、(b) の評価結果を示した。光電変換効率の平均値は  $25.4\text{mm} \times 25.4\text{mm}$  角のサブモジュール 9 個の平均値であるが本実施例により形成した素子 (a)、(b) 共にバラツキが  $\pm 6.3\%$  以下であることが認められた。

表 1

サンプル名	(a)	(b)	(a')	(b')
$V_{oc}$	0.99	0.90	0.98	0.92
光電変換効率 最高値 (%)	12.5	13.7	11.9	13.2
光電変換効率 平均値 (%)	11.9	12.8	11.3	12.3
バラツキ	$\pm 5.0\%$	$\pm 6.3\%$	$\pm 5.0\%$	$\pm 7.0\%$

## 〔実施例6〕

第3図に第1図に示した装置における原料ガス活性化空間(B)での活性化エネルギーを赤外線イメージ炉の熱エネルギーからマイクロ波発振器による放電エネルギーに変えた装置を示した。

第1図と同一要素を同一符号で表わすと、311はプラズマ発生炉、312はマイクロ波導波管、313はマイクロ波発生装置であり、活性化空間(B)内の圧力は前駆体輸送管110の内径を小さくすることにより成膜空間101内の圧力よりも高く保持できる為プラズマ放電を安定化させることが可能となっている。

第3図に示した装置を用い以下の操作により $\alpha$ -Si膜を作成した。

供給管108を通じて不図示のガソベから $\text{SiF}_4$ を40 SCCM導入し、マイクロ波のパワーを200W投入した。以下実施例1と同様な手順と操作により堆積膜を形成した。

上記方法で形成した $\alpha$ -Si:H(F)膜は基体103上60mmφの範囲内で膜厚分布が±7%以下、暗

に変え流量を10 SCCMとして成膜した。この様にして得たp型の $\alpha$ -Si:H(F)膜は微結晶相を含んでおり、堆積膜の特性は $\sigma_d = 1.0 [\text{S}/\text{cm}]$ 、 $E_a = 0.06 \text{ eV}$ 、 $E_{gopt} = 2.0 \text{ eV}$ であり50mmφの範囲内でバラツキが±5%以内と均一性も良好であった。

## 〔実施例8〕

第3図に示した装置を用い以下の操作により多結晶シリコン(ポリ-Si)膜を形成した。

実施例3と同様な方法で $\text{Si}_2\text{F}_6$ ガスを $\text{SiF}_4$ ガスに変え流量を15 SCCMとして成膜した。

得られたシリコン膜はTEM観察の結果50mmφの範囲内でグレインサイズが3200 Å以上のポリ-Siであった。

さらに基体103としてシリコンウェハを用いた場合、基体温度250℃という低温でのエピタキシャル成長を試みた。基体支持台と平行な表面が(111)面の配向を有するシリコンウェハを用いて上記条件で成膜をした後RHEEDのパターンよりエピタキシャル成長であることを確認した。

電導率( $\sigma_d$ )、 $\eta_{pr}$ 、活性化エネルギー( $E_a$ )光学バンドギャップ( $E_{gopt}$ )等の特性バラツキが±4%以下になっていた。

## 〔実施例7〕

第3図に示した装置を用い以下の操作によりアモルファスシリコンの一形態である微結晶相を含む $\mu\text{X-Si}$ 膜を形成した。実施例6と同様な方法で $\text{SiF}_4$ ガスを60 SCCM導入しマイクロ波のパワーを220W投入した。以下実施例2と同様な手順と操作により形成した堆積膜はラマンスペクトルが $465 \text{ cm}^{-1}$ からシフトしており約60 Åの微結晶を含む $\alpha$ -Si:H(F)膜であることがわかった。また、実施例2に於いて $\text{Si}_2\text{F}_6$ ガスを $\text{SiF}_4$ ガスに変え流量を20 SCCMとして成膜したn型 $\alpha$ -Si:H(F)膜は、ラマンスペクトル、TEM観察の結果70~110 Åの微結晶相を含んでいた。堆積膜の特性は $\sigma_d = 1.6 [\text{S}/\text{cm}]$ 、 $E_a = 0.06 \text{ eV}$ 、 $E_{gopt} = 1.8 \text{ eV}$ であり、それぞれのバラツキは60mmφの範囲内で±5%以内であった。

さらに実施例2に於いて $\text{Si}_2\text{F}_6$ ガスを $\text{SiF}_4$ ガス

## 〔実施例9〕

第3図に示した装置を用い実施例4と同様な手順と操作により $\alpha$ -Si:Ge:H(F)膜を形成した。

実施例4において $\text{Si}_2\text{F}_6$ ガスを $\text{SiF}_4$ ガスに変え流量を10 SCCMとして成膜した。

得られた $\alpha$ -Si:Ge:H(F)膜は60mmφの範囲内で $E_{gopt}$ が1.39 eV(±3%)と光学的バンドギャップ幅の狭い膜が得られた。

## 〔実施例10〕

第3図に示した装置を用い実施例5と同様な手順と操作によって第2図の(a)、(b)に示した太陽電池を作製した。

実施例5に於いて、n型の $\mu\text{X-Si}$ 膜は実施例7の条件で成膜し、 $\alpha$ -Si:H(F)膜は実施例6の条件で成膜し、p型の $\mu\text{X-Si}$ 膜は実施例7の条件で成膜し得られた素子を(a')とする。

また、上記方法と同様にして第2図(b)に示したタンデム構造の太陽電池(b')を作成した。210の $\alpha$ -Si:Ge:H(F)層は実施例9の条件で堆積した。

第1表に上記太陽電池(a')、(b')の評価結果を示

した。光電変換効率の平均値は $25.4\text{mm} \times 25.4\text{mm}$ 角のサブモジュール9個の平均値であるが本実施例により形成した素子(a)(b)共にバラツキが $\pm 7.0\%$ 以下であることが認められた。

#### 〔発明の効果〕

以上の実施例からも確認されるとおり、本発明の堆積膜形成法によれば、大面積にわたり高品質で種々の膜質を有する堆積膜を均一に形成することが容易になり、再現性良く高効率で堆積膜を形成することができる。

また、例えば基体温度 $250^\circ\text{C}$ という低い温度でポリシリコンの堆積膜を得ることができ、さらには堆積膜形成装置及び条件の管理の簡素化および膜の量産化を容易に達成することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

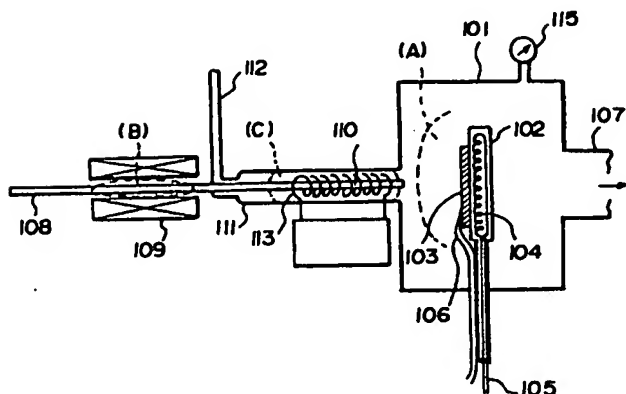
第1図及び第3図は、夫々本発明を実施するために用いることのできる堆積膜形成装置の模式的概略図である。

第2図(a)、(b)は、夫々本発明方法により作製し得る太陽電池の構造を示す模式図である。

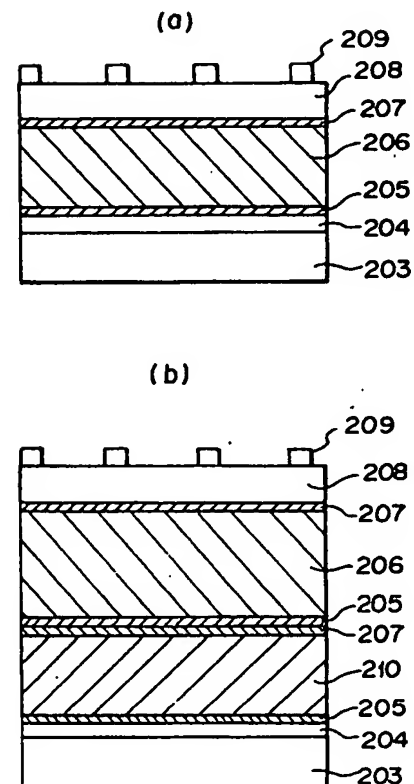
101…反応室、102…基体支持台、103…基体、104…基体加熱用ヒーター、105…導線、106…熱電対、107…排気系、108…原料ガス導入管、109…赤外線イメージ炉、110…前駆体輸送管、111…外管、112…ガス供給管、113…Wフィラメント、115…真空計、311…活性化エネルギー導入管、312…マイクロ波発振器、313…マイクロ波導波管、203…SUS基体、204…反射金属膜層、205-1、205-2…n型- $\mu\text{X-Si}$ 層、206… $\text{a-Si:H}(:\text{F})$ 層、207-1、207-2…p型- $\mu\text{X-Si}$ 層、208…ITO層、209…導電ペースト、210… $\text{a-Si:Ge:H}(:\text{F})$ 。

代理人 弁理士 山下 義 平

第 1 図



第 2 図



第 3 図

